
原位表征技术揭秘金属铜纳米晶界高效催化CO₂电还原反应

作者：writer 来源：科学网

本文原地址：<https://www.iikx.com/news/progress/21847.html>

本文仅供学习交流之用，版权归原作者所有，请勿用于商业用途！

原位表征技术揭秘金属铜纳米晶界高效催化CO₂电还原反应。北京时间2023年2月9日，美国加州大学伯克利分校化学系的杨培东院士课题组在Nature期刊上发表了题为Operando studies reveal active Cu nanograins for CO₂ electroreduction的研究成果。

该项工作借助多种先进原位表征技术(operando methods)，揭示了铜纳米催化剂在二氧化碳电还原反应条件下复杂的结构演化过程。这项系统的原位实验研究为二氧化碳电还原过程中实际的高效反应活性位点来自金属铜纳米晶界(metallic Cu nanograins)这一论点提供了关键的实验结论支持。

论文通讯作者是杨培东，共同第一作者是杨尧、Sheena Louisia和Sunmoon Yu。

二氧化碳过量排放带来的气候变化是全球各大经济体共同面对的严峻挑战，深刻影响了社会和经济的发展，积极应对气候变化已成为全球普遍共识。在二氧化碳回收和再利用领域中，二氧化碳电催化转化是最具前景的方向之一。自上世纪70年代以来，科学家发现铜可以催化二氧化碳还原生成一系列有价值的多碳产物基础化工原料，例如乙烯、乙醇、丙醇等。然而基于铜催化剂的催化机理及其催化活性位点一直缺乏细致深入且直观的研究。

在这项工作中，杨培东院士团队在杨尧的带领下通过多种原位表征手段，结合多项原位表征技术，包括原位电化学扫描透射电子显微镜(EC-STEM)和液相条件下的四维STEM(4D-STEM)，原位高能分辨率荧光检测硬X射线吸收谱(HERFD-XAS)，原位共振软X射线散射谱(RSoXS)以及时间分辨的原位差分电化学质谱(DEMS)来对铜纳米催化剂在电化学反应条件下的价态和化学环境进行全方位的定量分析，并且提供了明确直观的实验证据来揭示铜纳米催化剂在整个二氧化碳还原反应前后的演化过程(图1a)。

系统的原位表征技术全面揭示铜纳米催化剂在反应过程中的演化过程。杨培东院士团队在先期发现小尺寸的球形铜纳米催化剂具有优异的二氧化碳还原活性和多碳产物选择性，但由于其在电化学反应过程中的高度活泼的性质，传统的离线表征技术(ex situ)只能观测到初始态的铜@氧化亚铜(Cu@Cu₂O)核壳结构和二氧化碳还原反应后接触空气和水后生成的单晶氧化亚铜(Cu₂O)的纳米立方体(P. Yang, PNAS, 2017, 114, 10560; PNAS, 2020, 117, 9194)。在这项工作中，作者利用系统的原位表征技术(operando/in situ)，以7-18纳米的铜纳米颗粒作为模型催化剂，全面揭示了铜纳米催化剂在反应过程中的演化过程。这一演化过程包括从最开始的催化剂表面的活性剂配体(ligand)的脱附和表面Cu₂O氧化层的还原，到纳米晶体初步的团

聚以及进一步的结构重整，最后生成零价的富含纳米晶界的多晶金属铜催化剂，其中包含大量的低配位数铜的反应活性位点。这些有结构缺陷的纳米晶界与催化反应活性息息相关，在催化过程中可以高效地将二氧化碳还原成乙烯、乙醇、丙醇等多碳产物。然而在反应终止催化剂接触空气和水后，富含纳米晶界的结构同样会活化氧气的双键，促使氧原子在铜晶格上的快速解离和插入，从而使得实际催化结构快速重构，生成单晶的Cu₂O立方体。这一过程的快速发生是铜催化剂在之前大量的非原位实验中难以观测到实际反应位点的重要原因。原位电化学扫描透射电子显微镜(electrochemical liquid-cell scanning transmission electron microscopy, EC-STEM)可以在保证可靠电化学反应条件的同时，提供在液相里面1 nm级别的空间分辨率来追踪铜纳米催化剂在二氧化碳还原条件下的形貌变化(图1b-m)。

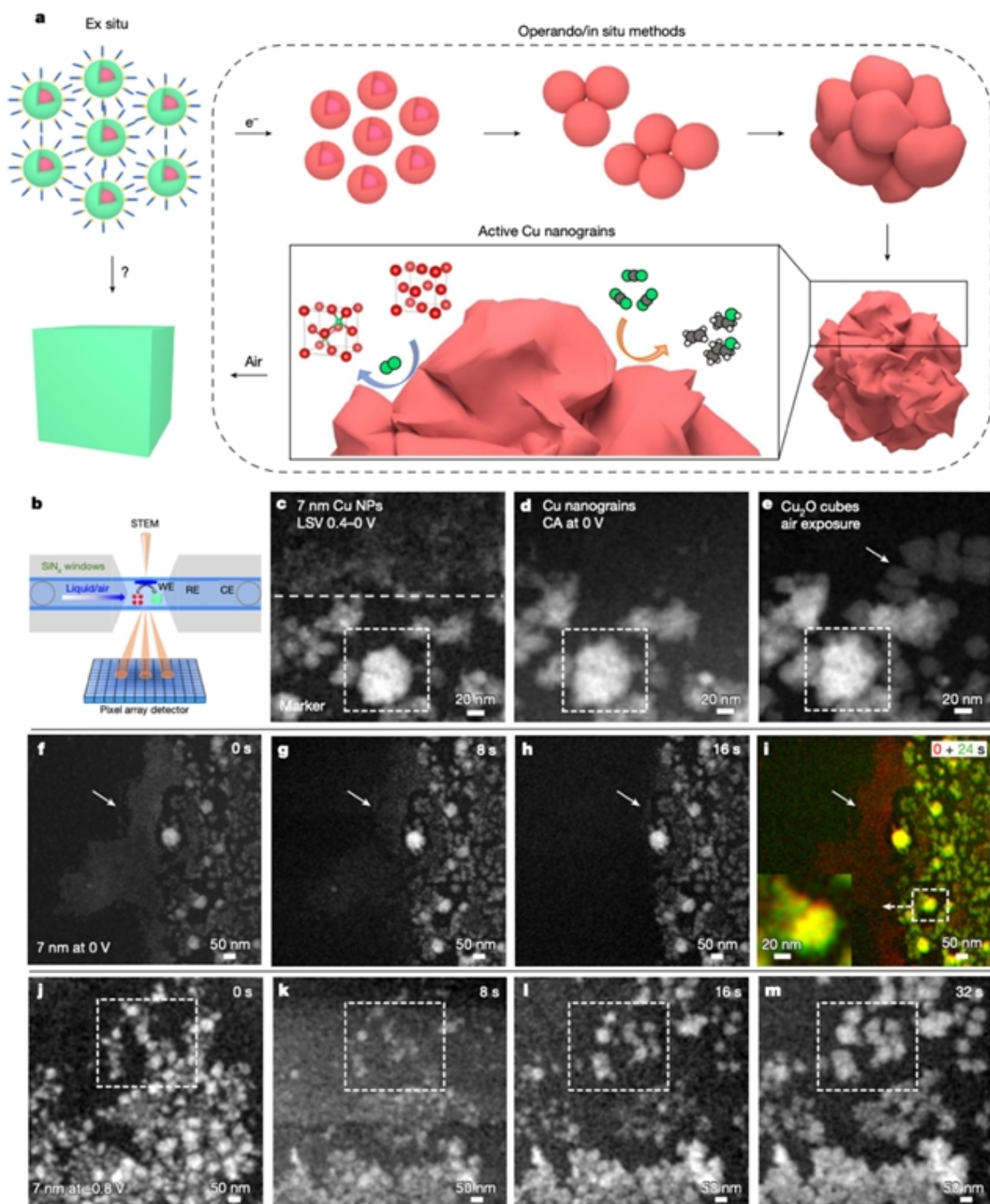


图1：(a)

原位表征技术可以提供传统离线表征无法提供的电化学反应中铜催化剂的细致演化过程。(b-m) 7 nm 铜的纳米颗粒在0 V和-0.8 V vs. RHE条件下的动态团聚过程。

原位液相4D-STEM表征技术。这项工作的一个关键贡献就是在EC-STEM的基础上进一步发展了原位液相4D-STEM的结构表征技术(图2)。4D-STEM技术是在一个二维的STEM图像的每一个像素点上同时采集一个二维的电子衍射, 得益于电子显微镜像素阵列相机(EMPAD)的单电子灵敏性, 4D-STEM可以在很低的电子剂量条件下得到高质量的电子衍射。根据实验结果分析, 作者发现铜纳米催化剂在最开始的温和反应电势(0 V左右)下会还原单分散Cu@Cu₂O纳米颗粒的表层氧化亚铜, 并初步团聚成松散结合的金属态铜聚合体(图2e,f)。接着, 在实际CO₂RR工作的电势(-0.8 V)条件下聚合体会进一步团聚成紧凑的多晶的金属铜(图2j)。在反应结束后, 一旦暴露在空气中, 多晶的金属铜会迅速氧化变成单晶的氧化亚铜立方体(图2k)。多晶的金属铜会迅速氧化变成单晶的氧化亚铜立方体。

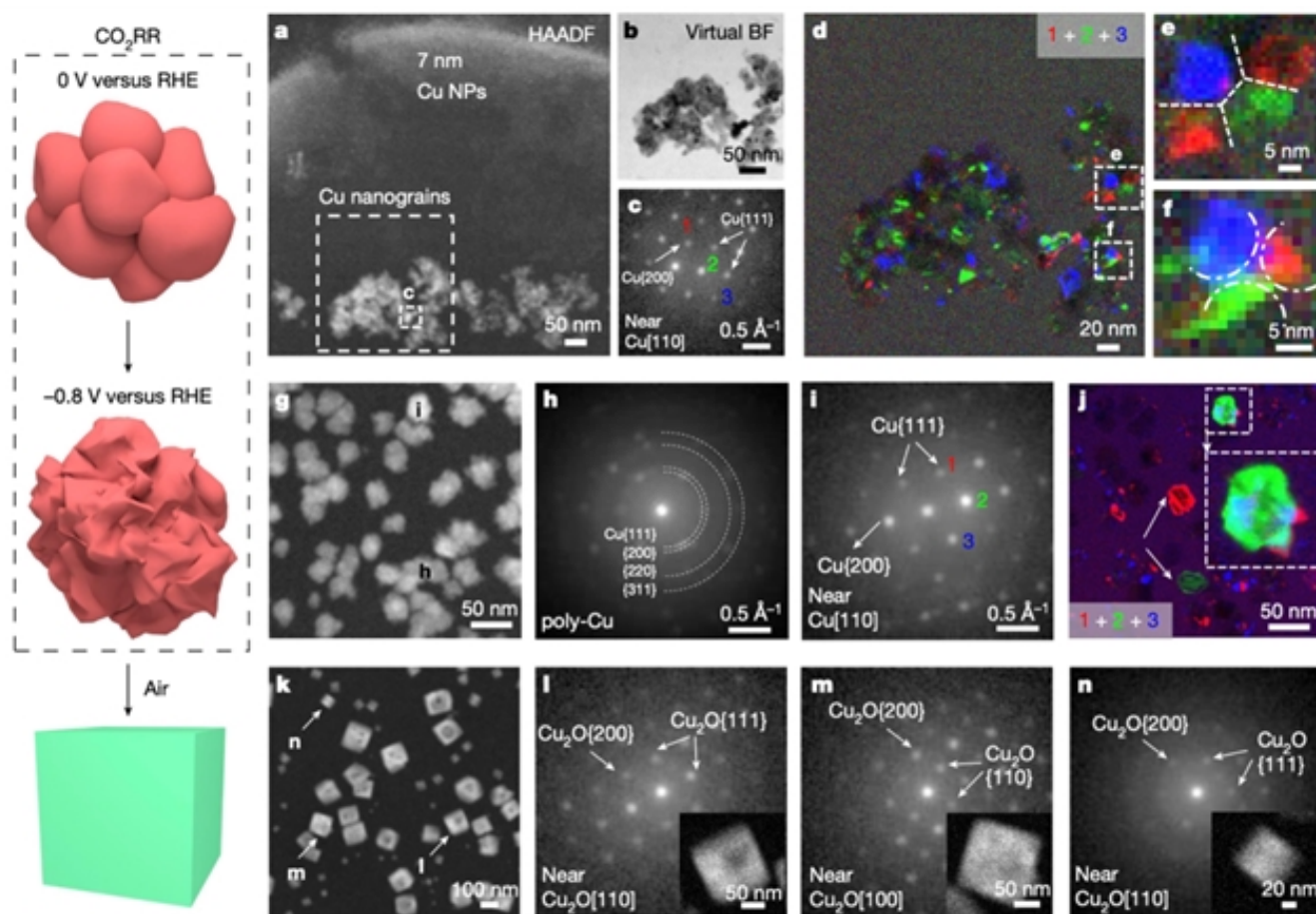


图2：原位电化学4D-STEM动态追踪铜纳米催化剂在液相条件下CO₂RR反应中和反应后的形貌和结构变化。

原位X射线谱学表征揭示低配位数活性铜位点。为了准确地测量反应过程中铜纳米催化剂的化学价态, 本文采用了原位高能量分辨率荧光检测模式(HERFD)下的硬X射线近边吸收谱(XANES)去追踪7和18纳米催化剂的反应价态(图3a-d)。

7 nm铜纳米晶可以在反应过程100%变成金属态(实验误差在1%及其以下)。相比而言, 18 nm铜纳米晶只有30%在表面的氧化铜可以变成活化态的金属铜。前者产生的金属铜纳米晶界对应的CO₂RR反应产物选择性是后者的6倍(图3f-g)。此外, 原位扩展边X射线精细谱(EXAFS)证明反应过程中的多晶铜纳米晶界配位数仅为8左右, 充分证实了多晶纳米晶界的形成能够提供低配位数的活性铜位点(图3e)。

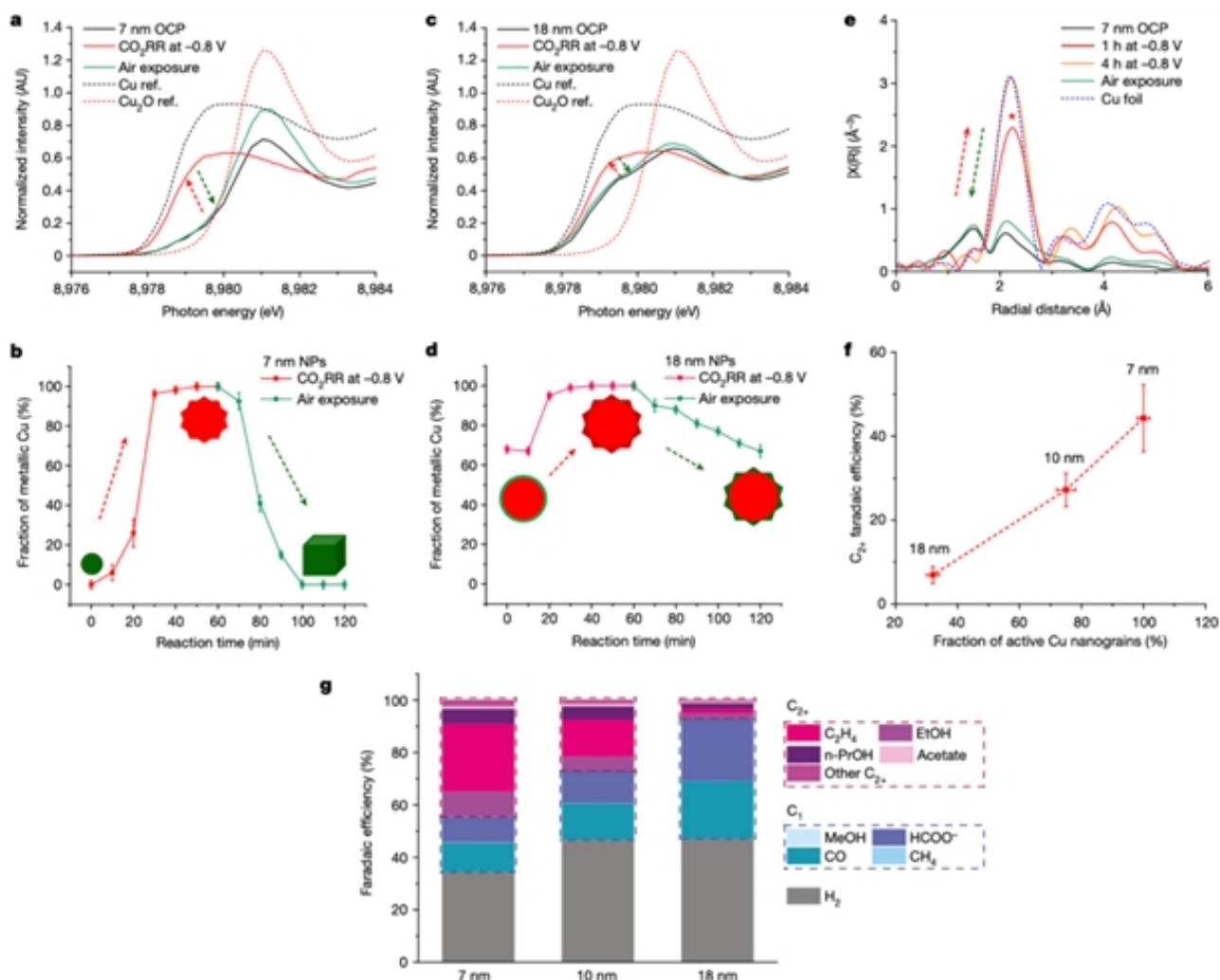


图3：原位HERFD XANES和EXAFS追踪在动态追踪铜纳米催化剂在CO₂RR反应中和反应后的铜的化学价态和配位环境的变化。高精度的HERFD-XANES定量分析可以和CO₂RR产生的多碳产物选择性建立定量的构效关系。

综上所述，该研究是液相电化学反应条件下，催化剂结构原位表征和追踪的一个里程碑式工作。进一步结合原位电子显微镜和原位同步辐射X射线技术，这项研究提供了催化剂在反应条件下形貌、结构、化学价态以及配位环境的全方位分析的范式。研究者认为多种原位表征技术的结合使用会为表征其他能源应用相关的电化学反应条件下的实际活性位点及其精细演化规律提供了一个强有力的方法。(来源：科学网)

相关论文信息：<https://doi.org/10.1038/s41586-022-05540-0>

作者：杨培东等 来源：《自然》

更多 科学进展 请访问 <https://www.iikx.com/news/progress/>

本文版权归作者所有，请勿用于商业用途，[爱科学iikx.com](http://iikx.com)转发